

**PRODUCTION OF FLAME-RESISTANT POLYESTER**

**Patent number:** JP7041649  
**Publication date:** 1995-02-10  
**Inventor:** MATSUOKA TAKESHI; OGUCHI MASAKATSU  
**Applicant:** TOYO BOSEKI  
**Classification:**  
- **International:** C08G63/16; C08G63/692; C08K5/5313; C08L67/02;  
C08G63/00; C08K5/00; C08L67/00; (IPC1-7):  
C08L67/02; C08G63/16; C08K5/5313  
- **European:**  
**Application number:** JP19930183969 19930726  
**Priority number(s):** JP19930183969 19930726

**Report a data error here**

**Abstract of JP7041649**

**PURPOSE:** To obtain the subject polyester, capable of holding various physical properties essential to a polymer and imparting the flame resistance to the polymer and useful as fiber, films, etc., by adding a specific phosphorus compound to a dicarboxylic acid, a diol and a hydroxycarboxylic acid and carrying out the polycondensation. **CONSTITUTION:** This method for producing the objective polyester is to add (B) a phosphorus compound prepared by previously reacting a compound expressed by the formula (R1 is monovalent 1-18C organic group; R2 is monovalent ester-forming functional group; A is bivalent 1-18C organic group) with a basic organic compound to (A) a dicarboxylic acid (an ester-forming derivative thereof), a diol (an ester-forming derivative thereof) and a hydroxycarboxylic acid (an ester-forming derivative thereof) so as to provide 500-40000ppm content of phosphorus in the polyester, then carry out the polycondensation and obtain the polyester.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-41649

(43) 公開日 平成7年(1995)2月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	K K D			
C 0 8 G 63/16	N M D			
C 0 8 K 5/5313				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-183969

(22) 出願日 平成5年(1993)7月26日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 松岡 豪

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 大口 正勝

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

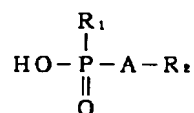
(54) 【発明の名称】 耐炎性ポリエステル製造方法

(57) 【要約】

【目的】 優れた耐炎性を有し、かつエーテル結合の抑制されたポリエステルを得ること。

【構成】 一種以上のジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体と一種以上のジオールもしくはそのエステル形成性誘導体および／または、1種以上のオキシカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体からポリエステルを製造するに際し、ポリエステルのリン原子含有量が500～40000ppmとなるように下記一般式化1で示されるリン化合物をあらかじめ塩基性有機化合物と反応させてから添加することを特徴とする、耐炎性ポリエステルの製造方法。

【化1】



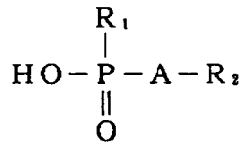
(ただし、式中R<sub>1</sub>は炭素原子数1～18の1価の有機基、R<sub>2</sub>は1価のエステル形成性官能基、Aは炭素原子数1～18の2価の有機基を表す。)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一種以上のジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体と一種以上のジオールもしくはそのエステル形成性誘導体および／または、1種以上のオキシカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体からポリエステルを製造するに際し、ポリエステルリン原子含有量が500～40000ppmとなるように下記一般式1で示されるリン化合物をあらかじめ塩基性有機化合物と反応させてから添加することを特徴とする、耐炎性ポリエステルの製造方法。

## 【化1】



(ただし、式中R<sub>1</sub>は炭素原子数1～18の1価の有機基、R<sub>2</sub>は1価のエステル形成性官能基、Aは炭素原子数1～18の2価の有機基を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は優れた耐炎性を有する繊維またはフィルム、ボード等の形成能を有するポリエステルの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 近年、人間尊重の立場から繊維をはじめ種々の成型物において難燃化の必要性が叫ばれ、種々の努力が払われている。線状ポリエステルから製造される成型品においても耐炎性を付与するために、ポリマー製造時に耐炎性付与物質を添加して共重合またはブレンドさせる方法、成形品の製造時にポリエステルに耐炎性付与物質を練り込む方法、さらにはポリエステルからの成形品を後加工することにより耐炎性を付与する方法などが提案されている。これらの方法の中で工業的価値を考慮した場合、最も簡便でしかも得られる成形品の諸性能を損なわないという点で、ポリマー製造時に耐炎性付与物質を添加して共重合する方法が有利であり、この目的のために従来から種々のリン系化合物、例えばリン酸トリフェニル等のリン酸エステル類やベンゼンホスホン酸誘導体のようなホスホン酸類などが使用されてきた。

【0003】 しかし、このような化合物を用いる場合には、ポリエステルの製造時に触媒の失活が起り、重合時間の大幅な延長が見られたり、ポリマーの三次元化が生じたりする原因になっていた。さらに、ポリエステル製造系よりリン化合物が飛散し、ポリエステルに導入されるリン化合物が減少してポリエステルの耐炎性効果が低下したり、飛散したリン化合物によって環境汚染等の問題を生じることがあった。これらの諸問題を解決する方法としてカルボキシホスフィン酸を共重合する方法

(特公昭53-13479号公報)が知られている。こ

2

の方法によれば、上記した問題点は解決でき、リン含有量の多い、高重合度のポリマーが容易に得られるものの、強酸であるホスフィン酸末端により重合時にエーテル結合が増加し、ポリマーの融点が低下したり、成形品の耐光性が悪化したりする問題があった。

## 【0004】

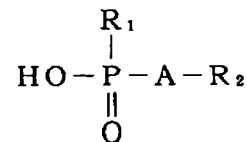
【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記問題を解決するためになされたものであって、その目的は、ポリエステル本来の優れた諸物性を保持しつつ、優れた耐炎性を有する繊維、フィルムおよびボード等の成形品を容易に提供し得る耐炎性ポリエステルの製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリエステルの製造するに際し、リン化合物を塩基性有機化合物と反応させたのちポリエステル製造系に添加することにより、エーテル結合が抑制され、優れた耐炎性能をもつ耐炎性ポリエステルが得られることを見出し、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、一種以上のジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体と一種以上のジオールもしくはそのエステル形成性誘導体および／または、1種以上のオキシカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体からポリエステルのリン原子含有量が500～40000ppmとなるように下記一般式2で示されるリン化合物をあらかじめ塩基性有機化合物と反応させてから添加することを特徴とする、耐炎性ポリエステルの製造方法。である。

## 【0006】

## 【化2】



(ただし、式中R<sub>1</sub>は炭素原子数1～18の1価の有機基、R<sub>2</sub>は1価のエステル形成性官能基、Aは炭素原子数1～18の2価の有機基を表す。)

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明の耐炎性ポリエステルの製造において使用されるリン化合物は、前記一般式2で示される通りであるが、式中R<sub>1</sub>として好ましいものは、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、第3級ブチル、n-ヘキシル、n-オクチル等の低級アルキル基、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル等のアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、シクロペンチル、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基などが挙げられる。またこれらの炭化水素基はハロゲン原子に置換されてもよい。R<sub>2</sub>として好ましいものはカルボキシル基、または

そのアルキルエステル、アリールエステル、シクロアルキルエステル、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルコキシカルボニル基などが挙げられる。またAとして好ましいものはメチレン、エチレン、1, 2-プロピン、1, 3-プロピレン等のアルキレン基、1, 3-フェニレン、1, 4-フェニレン等のアリーレン基、1, 3-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレン等のシクロアルキレン基、1, 3-キシリレン、1, 4-キシリレン等があげられる。

【0008】前記一般式化2で示されるリン化合物の具体例としては、例えば(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシエチル)フェニルホスフィン酸、(2-メトキシカルボニルエチル)メチルホスフィン酸、(2-メトキシカルボニルエチル)フェニルホスフィン酸、(2-ヒドロキシエトキシカルボニルエチル)メチルホスフィン酸、(2-ヒドロキシエトキシカルボニルエチル)フェニルホスフィン酸、(4-カルボキシフェニル)フェニルホスフィン酸、(2-ヒドロキシエチル)フェニルホスフィン酸等が挙げられる。なお一般式化2で示されるリン化合物は、従来公知の方法により合成される。すなわち、H. G. Hennig und G. Hilgetag著、J. Prakt. Chem. 29, 86 (1965)記載の方法、及びV. K. Chajrullinその他著、Z. obsch. Chim. 37 (1967) Nr 3, S. 710-714に記載の方法等により合成される。

【0009】次に本発明においてリン化合物と反応させる塩基性有機化合物としては、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ピリジン、アニリン、ジメチルアニリン等のアミン化合物、トリエチルアミン酢酸塩、シクロヘキシルアミン酢酸塩、ピリジン酢酸塩等の有機酢酸塩、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミドが挙げられる。リン化合物との反応は無溶媒、溶媒中のいずれでもよく、好ましくは、ポリエステル製造原料であるジオールもしくはそのエステル形成性誘導体中で反応させることが添加の工程上有利である。なお塩基性化合物が水酸化ナトリウムや酢酸ナトリウムのような金属塩の場合、ポリエステルの製造時にテレフタル酸等の酸成分の金属塩が沈降し、ポリマーが白濁するので好ましくない。

【0010】本発明における一般式化2で示されるリン化合物はポリマー中にリン原子として500~4000ppm含まれるように使用するのが適当であり、特に通常の繊維用ポリエステルでは2000~10000ppmになるように使用するのが好ましい。上記リン化合物の使用量が上述の範囲より小さくなれば所望の耐炎性を有するポリエステルを得るのが困難になり、一方使用量が上述の範囲より大きくなれば得られるポリエステルの物理的性質が低下するだけでなく、ポリエステルの製造する際の操業性が低下するので好ましくない。

【0011】本発明において耐炎性ポリエステルを製造する際に上記リン化合物をポリエステルを製造系に添加する方法については特に限定されない。例えば、ジカルボン酸ジエステルとジオールとのいわゆるエステル交換法によりポリエステルの製造する際にはエステル交換反応の際に上記リン化合物を添加するのが好ましい。またジカルボン酸とジオールとのいわゆるエステル化法によりポリエステルの製造する際においてもエステル化反応の際に上記リン化合物を存在させるのが望ましい。なお、上記リン化合物はエステル交換反応、エステル化反応終了後、すなわち重縮合時に添加してもよい。しかし、重縮合の後期段階に添加することは重縮合時間の大幅な延長を伴い好ましくない。

【0012】本発明において、耐炎性ポリエステルの製造のために用いられるジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、4, 4-ジフェニルジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、1, 2-ビス(カルボキシフェノキシ)エタン、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2, 5-ジブロムテレフタル酸、テトラブロムテレフタル酸等の芳香族カルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等の脂肪族ジカルボン酸、あるいはこれらの混合物が挙げられる。一方ジオール成分としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、あるいはこれらの混合物が挙げられる。またオキシカルボン酸成分としては、p-オキシ安息香酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸等が挙げられる。

【0013】本発明において、耐炎性ポリエステルは上記のジカルボン酸成分、ジオール成分および/またはオキシカルボン酸および塩基性有機化合物と反応させた一般式化2で示されるリン化合物より製造されるが、エステル交換あるいはエステル化反応ともに従来公知の方法により実施することができる。すなわちエステル交換、エステル化反応の触媒として、従来公知のアルカリ土類金属、亜鉛、マンガン、コバルト、チタン等の金属化合物を使用することができる。同様のことが重縮合についてもあてはまる。すなわち本発明において重縮合の触媒として従来公知のアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、コバルト化合物、チタン化合物を用いることができる。なお本発明により耐炎性ポリエステルの製造するに際し、通常用いられる添加剤、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、さらに安定剤、可塑剤、静電剤等を用いることは本発明の趣旨よりはずれるものではない。

【0014】

【作用】以上詳述したように本発明によれば、強酸であるホスフィン酸を使用した場合に避けられなかったエーテル結合の増加を、通常のポリエステルを製造方法を大幅に変更する事なく抑制し、極めて容易に高品質の耐炎性ポリエステルを得ることができるが、その理由としては、強酸であるホスフィン酸を予め塩基性有機化合物によって中和し、反応系における酸性度を下げ、その結果エーテル結合が抑制されるものと思われる。

#### 【0015】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお実施例中、部とあるのは重量部を、パーセントとあるのは重量パーセントを意味し、固有粘度はフェノール-1, 1, 2, 2, -テトラクロロエタン（重量比 3 : 2）混合溶媒中 30℃で測定した値より求めたものである。ジエチレングリコール（DEG）の含有量はポリマー中の全グリコール単位中の DEG のモル％で表した。耐炎性はポリエステル重合体を常法により紡糸、延伸して得た糸をメリヤス編みとし、その 1 グラムを長さ 10 cm にまらめて径 1.0 mm の針金コイル中に挿入して、45°の角度に保持し、下端から点火し、火源を遠ざけて消火した場合は再び点火を繰り返し、全試料を燃焼しつくすのに要する点火回数をもとめ、5 個の試料についての平均値で表したものである。

#### 【0016】実施例 1

攪拌機、温度計、滴下ロートのついた 4 つ口フラスコに、（2-カルボキシエチル）フェニルホスフィン酸 6 2 部と 100 部のエチレングリコールを仕込み、50～60℃に加熱して溶解した。さらに、トリエチルアミン 59 部を滴下ロートより温度を 50℃以下に保ちながら滴下して反応させた。攪拌機、蒸留塔、圧力調整器をそなえたステンレス製オートクレーブにテレフタル酸 1236 部、エチレングリコール 955 部、及び上記反応で得たリン化合物のエチレングリコール溶液を仕込み、さらに三酸化アンチモンを 0.55 部、トリエチルアミン 11 部加えて、230℃、ゲージ圧 2.5 kg/cm<sup>2</sup> でエステル化により生成する水を系外に逐次除去しながら 2 時間エステル化反応を行った。続いて 1 時間で系の温度を 275℃まで昇温してこの間に系の圧力を徐々に減じて 0.1 mmHg とし、この条件下で 2 時間重縮合を行った。得られたポリマーの  $[\eta]$  は 0.63 でリン含有量は 5980 ppm、DEG 含有量は 2.4% であった。このポリマーを常法により、紡糸、延伸して得た糸の耐炎回数は 5.2 回であった。

#### 【0017】実施例 2

実施例 1 において（2-カルボキシエチル）フェニルホスフィン酸 6 2 部の代わりに（2-メトキシカルボキシ）メチルホスフィン酸 4 4 部を使用した以外は全て実施例 1 と同様にしてポリエステルを製造した。得られたポリマーの  $[\eta]$  は 0.63、リン含有量は 5880 p

pm、DEG は 2.6%、耐炎回数は 5.0 回であった。

#### 【0018】実施例 3

実施例 1 においてトリエチルアミン 59 部のかわりにトリエチルアミン酢酸塩 9 4 部を使用した以外は全て実施例 1 と同様にしてポリエステルを製造した。得られたポリマーの  $[\eta]$  は 0.63 でリンの含有量は 5920 ppm、DEG 含有量は 2.8%、耐炎回数は 4.8 回であった。

#### 【0019】比較例 1

実施例 1 において（2-カルボキシエチル）フェニルホスフィン酸 6 2 部をエチレングリコール 100 部に溶解しただけで使用し、実施例 1 と同様にしてポリエステルを製造した。得られたポリマーの  $[\eta]$  は 0.62、リン含有量は 5890 ppm であった。DEG は 5.2% と多く、耐炎回数は 4.8 回であった。

#### 【0020】実施例 4

攪拌機、温度計、滴下ロートのついた 4 つ口フラスコに、（2-メトキシカルボニルエチル）フェニルホスフィン酸 6 6 部と 100 部のエチレングリコールを仕込み、50～60℃に加熱して溶解した。さらに、トリエチルアミン 30 部を滴下ロートより温度を 50℃以下に保ちながら滴下して反応させた。攪拌機、蒸留塔、圧力調整器をそなえたステンレス製オートクレーブにテレフタル酸 1236 部、エチレングリコール 955 部、及び上記反応で得たリン化合物のエチレングリコール溶液を仕込み、さらに三酸化アンチモンを 0.55 部、トリエチルアミン 11 部加えて、以下実施例 1 と同様にしてポリエステルを製造した。得られたポリマーの  $[\eta]$  は 0.63 でリン含有量は 5900 ppm、DEG 含有量は 2.3% であった。このポリマーを常法により、紡糸、延伸して得た糸の耐炎回数は 4.9 回であった。

#### 【0021】比較例 2

実施例 4 において（2-メトキシカルボニルエチル）フェニルホスフィン酸 6 6 部をエチレングリコール 100 部に溶解しただけで使用し、実施例 1 と同様にしてポリエステルを製造した。得られたポリマーの  $[\eta]$  は 0.62、リン含有量は 58200 ppm であった。DEG は 5.6% と多く、耐炎回数は 4.7 回であった。

#### 【0022】実施例 5

攪拌機、温度計、滴下ロートのついた 4 つ口フラスコに、（2-カルボキシエチル）フェニルホスフィン酸 6 2 部と 100 部のエチレングリコールを仕込み、50～60℃に加熱して溶解した。さらに、ピリジン 4 6 部を滴下ロートより温度を 50℃以下に保ちながら滴下して反応させた。攪拌機、蒸留塔をそなえたステンレス製オートクレーブにテレフタル酸ジメチル 1444 部、エチレングリコール 955 部、酢酸亜鉛 0.34 部を仕込み、150～230℃で 2 時間エステル交換反応を行った。ついで上記反応で得たリン化合物のエチレングリコ

7

ール溶液、三酸化アンチモンを 0.55 部加えて、以下実施例 1 と同様にしてポリエステルを製造した。得られたポリマーの  $[\eta]$  は 0.64 でリン含有量は 5920 ppm、DEG 含有量は 1.4% であった。このポリマーを常法により、紡糸、延伸して得た糸の耐炎回数は 5.1 回であった。

### 【0023】比較例 3

攪拌機、温度計、滴下ロートのついた 4 つロフラスコに、(2-カルボキシエチル)フェニルホスフィン酸 2 部と 100 部のエチレングリコールを仕込み、50~60℃ に加熱して溶解した。さらに、トリエチルアミン 1.9 部を滴下ロートより温度を 50℃ 以下に保ちながら滴下して反応させた。攪拌機、蒸留塔、圧力調整器をそなえたステンレス製オートクレーブにテレフタル酸 1236 部、エチレングリコール 915 部、及び上記反応で得たリン化合物のエチレングリコール溶液を仕込み、さらに三酸化アンチモンを 0.55 部、トリエチルアミ

8

ン 11 部加えて、230℃、ゲージ圧 2.5 kg/cm<sup>2</sup> でエステル化により生成する水を系外に逐次除去しながら 2 時間エステル化反応を行った。続いて 1 時間で系の温度を 275℃ まで昇温してこの間に系の圧力を徐々に減じて 0.1 mmHg とし、この条件下で 2 時間重縮合を行った。得られたポリマーの  $[\eta]$  は 0.64 でリン含有量は 190 ppm、DEG 含有量は 1.2% であった。このポリマーを常法により、紡糸、延伸して得た糸の耐炎回数は 1.2 回であった。

### 【0024】

【発明の効果】本発明の方法、すなわち強酸であるホスフィン酸を予め塩基性有機化合物と反応させてからポリエステル製造系に添加する方法により、通常のポリエステルの製造方法を大幅に変更することなくエーテル結合が抑制され、極めて容易に高品質の耐炎性ポリエステルを得ることができるので産業界の発達に寄与すること大である。

10



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**